

## Hit List

Clear

Generate Collection

Print

Fwd Refs

Bkwd Refs

Generate OACS

**Search Results** - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

- ☐ 1. Document ID: EP 19170 A, DE 2919937 A, DE 3061869 G, EP 19170 B, FI 8001564 A

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Nov 26, 1980

DERWENT-ACC-NO: 1980-86731C

DERWENT-WEEK: 198049

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Paper coating binders - comprising a mixt. of an aq. acrylic ester copolymer dispersion and a (meth)acrylic acid copolymer

INVENTOR: ADDICKS, G; WENDEL, K

PRIORITY-DATA: 1979DE-2919937 (May 17, 1979)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>EP 19170 A</u>	November 26, 1980	G	000	
<u>DE 2919937 A</u>	November 27, 1980		000	
<u>DE 3061869 G</u>	March 17, 1983		000	
<u>EP 19170 B</u>	February 9, 1983	G	000	
<u>FI 8001564 A</u>	January 30, 1981		000	

INT-CL (IPC): C08L 33/06; D21H 1/28

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 19170A

## BASIC-ABSTRACT:

Aq. binder dispersion for paper coatings are comprised of 95-70 pts. wt. of an emulsion polymer (A) of 80-96 wt.% acrylic acid esters of 2-8C alcohols, 0-19.5 wt.% styrene, acrylonitrile and/or methylmethacrylate and 0.5-10 wt.% ethylenically unsatd. carboxylic acids and other monomers which form water soluble homopolymers; and 5-30 pts. wt. of a copolymer (B) of 15-55 wt.% (meth)-acrylic acid opt. up to 10 wt.% (meth)acrylamide and 85-45 wt.% other monomers which form water-insoluble homopolymers, of which  $\geq 20$  wt.% (w.r.t. hydrophobic monomers) are esters of (meth) acrylic acid with 1-4C alkanols. The binders are esp. useful for prodn. of paper coatings based on pigments such as satin white. The binders can be used in smaller amts. than prior art binders, and give coated papers giving improved results in magazine gravure printing, e.g. a reduced incidence of "missing dots".

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KMC	Drawings
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	-----------	-------------	--------	-----	----------

h e b b g e e e f e b e f b e

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 80102414.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 21 H 1/28**  
**C 08 L 33/06**

(22) Anmeldetag: 05.05.80

(30) Priorität: 17.05.79 DE 2919937

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.11.80 Patentblatt 80/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Wendel, Kurt, Dr.  
Beethovenstrasse 8  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Addicks, Guenther, Dr.  
Dubliner Strasse 3  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Bindemittelgemisch für Papierstreichmassen.

(57) Bindemittelgemisch für Papierstreichmassen auf der Basis von wäßrigen Dispersionen aus 95 bis 70 Gewichtsteilen eines Emulsionspolymerisates A, das 80 bis 96 Gewichtsprozent eines Esters der Acrylsäure mit einwertigen C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, 0 bis 19,5 Gewichtsprozent Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylsäuremethylester, und 0,5 bis 10 Gewichtsprozent andere wasserlösliche Homopolymerisate bildende Monomere einpolymerisiert enthält, und 5 bis 30 Gewichtsteilen eines Copolymerisates B aus 15 bis 55 Gewichtsprozent Acryl- und bzw. oder Methacrylsäure, gegebenenfalls bis zu 10 Gewichtsprozent Acryl- und bzw. Methacrylamid und 85 bis 45 Gewichtsprozent anderen, wasserunlösliche Homopolymerisate bildenden Monomeren, wovon mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf diese hydrophoben Monomeren, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Alkoholen sind, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

EP 0 019 170 A1

Bindemittelgemisch für Papierstreichmassen

Es ist seit längerem bekannt, wäßrige Dispersionen von Acrylester-Copolymerisaten als synthetische Bindemittel für sich allein oder gemeinsam mit natürlichen Bindemitteln, wie Stärke, Casein oder Sojaprotein, zu verwenden. Sie weisen aber auf schnellaufenden Streichmaschinen oft eine unzureichende Scherstabilität und eine unbefriedigende Verträglichkeit mit bestimmten Pigmenten, wie Satinweiß, auf. Aus der US-PS 3 081 198 ist bekannt, als synthetische Bindemittel für Papierstreichmassen Mischungen von Acrylester- und Vinylester-Copolymerisaten mit Acrylsäure-Acrylester-Copolymerisaten zu verwenden. Die damit hergestellten Pigmentstriche weisen eine ungenügende Bedruckbarkeit im Tiefdruck auf, die sich darin äußert, daß die Tiefdruckfarbe vor allem in den Hälbtönen nicht ausreichend gleichmäßig auf den Stich übertragen wird und damit Fehlstellen, sogenannte "missing dots", im Druck auftreten.

Aus der DE-PS 12 58 721 sind Bindemittelmischungen für neutrale oder alkalische Papierstreichmassen auf der Basis von wäßrigen Dispersionen bekannt. Es handelt sich dabei um Emulsionscopolymerisate A, die 40 bis 70 Gewichtsteile Styrol, 30 bis 60 Gewichtsteile eines Esters der Acryl- oder Methacrylsäure mit Alkoholen, die 2 bis 12 Kohlenstoffatome in der Kette enthalten, und gegebenenfalls bis zu 10 Teilen anderen äthylenisch-ungesättigten-copolymerisierbaren Verbindungen bestehen und einem Emulsionscopolymerisat B aus 15 bis 55 Gewichtsprozent Acryl- und bzw. oder Methacrylsäure, gegebenenfalls bis zu 10 Gewichtsprozent Acryl- und/oder Methacrylamid und 85 bis 45 Gewichtsprozent anderen, wasserunlösliche Homopolymerisate bildenden Monomeren, wovon mindestens 20 Ge-

Ks/BL

Wichtsprozent, bezogen auf diese hydrophoben Monomeren, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Alkoholen sind, die 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten. Die Bindemittelmischung enthält 5 bis 40 Gewichtsteile mindestens  
5 eines Copolymerisates B und 95 bis 60 Gewichtsteile mindestens eines Copolymerisates A. Die Papierstreichfarben, die unter Verwendung dieser Bindemittelmischungen hergestellt werden, erfüllen zwar die verarbeitungstechnischen Anforderungen, genügen aber nicht mehr den gestiegenen  
10 Ansprüchen an die Bedruckbarkeit der damit gestrichenen Papiere im Magazintiefdruck.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Bindemittel zur Verfügung zu stellen, das, verglichen mit bekannten Bindemitteln, in geringerer Menge zur Bereitung von Papierstreichmassen eingesetzt werden kann und gestrichene  
15 Papiere ergibt, die vor allem im Magazintiefdruck einen besseren Druckausfall ergeben.

20 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Bindemittelgemisch für Papierstreichmassen auf der Basis von wäßrigen Dispersionen aus 95 bis 70 Gewichtsteilen eines Emulsionscopolymerisates A, das Acrylsäureester und äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren einpolymerisiert  
25 enthält, und 5 bis 30 Gewichtsteilen eines Copolymerisates B aus 15 bis 55 Gewichtsprozent Acryl- und bzw. oder Methacrylsäure, gegebenenfalls bis zu 10 Gewichtsprozent Acryl- und bzw. oder Methacrylamid und 85 bis 45 Gewichtsprozent anderen, wasserunlösliche Homopolymeri-  
30 sate bildenden Monomeren, wovon mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf diese hydrophoben Monomeren, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Alkoholen, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, sind, wenn das Copolymerisat A 80 bis 96 Gewichtsprozent Ester der Acrylsäure mit

einwertigen  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkoholen, 0 bis 19,5 Gewichtspro-  
zent Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylsäuremethy-  
l-ester, und 0,5 bis 10 Gewichtsprozent andere wasserlös-  
liche Homopolymerisate bildende Monomere einpolymerisiert  
5 enthält.

Das Copolymerisat A der Bindemittelmischung enthält als  
wesentlichen Bestandteil Acrylsäureester mit einwertigen  
Alkoholen, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen. Es  
10 handelt sich hierbei im einzelnen beispielsweise um  
Acrylsäureäthylester, Acrylsäure-n-propylester, Acryl-  
säureisopropylester, Acrylsäure-n-, iso- und/oder tert.-  
-Butylester und Acrylsäure-2-äthylhexylester. Vorzugs-  
weise verwendet man zum Aufbau der Copolymerisate A  
15 diejenigen Acrylsäureester, die sich von Isobutanol und  
n-Butanol ableiten. Im Copolymerisat A können bis zu  
50 Gew.% der Ester aus Acrylsäure und einwertigen  $C_2$ - bis  
 $C_8$ -Alkoholen durch Acrylsäuremethylester und/oder durch  
Ester aus Methacrylsäure und einwertigen  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alko-  
20 holen ersetzt werden. Die Acrylsäureester sind zu 80 bis  
96, vorzugsweise 80 bis 90 Gewichtsprozent am Aufbau der  
Emulsionscopolymerisate A beteiligt.

Die Copolymerisate A können als weiteren Bestandteil  
25 ein Monomeres der Gruppe Styrol, Methacrylsäuremethy-  
l-ester oder Acrylnitril enthalten. Diese Monomeren sind zu  
0 bis 19,5, vorzugsweise 3 bis 15 Gewichtsprozent am Auf-  
bau der Copolymerisate A beteiligt.

30 Ein weiterer, wesentlicher Bestandteil der Copolymerisate A  
sind wasserlösliche Homopolymerisate bildende Monomere.  
Es handelt sich hierbei z.B. um äthylenisch ungesättigte  
 $C_3$ - bis  $C_5$ -Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure,  
Maleinsäure oder Crotonsäure, die entsprechenden Säureamide  
35 der äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acryl-

Amid und Methacrylamid, Halbester und Halbamide der Maleinsäure sowie um stark saure monomere Verbindungen, wie Vinylsulfonsäure, Styrol-p-sulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, und Natriumvinylsulfonat. Diese Gruppe  
5 von Monomeren ist zu 0,5 bis 10 Gewichtsprozent am Aufbau der Copolymerisate beteiligt. Vorzugsweise enthält das Copolymerisat A 1,0 bis 5 % der wasserlösliche Homopolymerisate bildenden Monomeren, von denen vorzugsweise Acrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid oder deren  
10 Mischungen eingesetzt werden.

Die Glasstemperatur des Copolymerisates A kann zwischen -20 und +10°C liegen. (Zur Definition der Glasstemperatur vgl. P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell  
15 University Press, Ithaka, New York, 1953, Seite 56.)

Die Emulsionscopolymerisate B sind aus der DE-PS 12 58 728 bekannt. Diese Copolymerisate enthalten 15 bis 55 Gewichtsprozent Acrylsäure oder Methacrylsäure, 0 bis 10 Gewichts-  
20 prozent, insbesondere 2 bis 6 Gewichtsprozent, Acrylamid oder Methacrylamid und 85 bis 45 Gewichtsprozent hydrophob wasserunlösliche Homopolymerisate bildende Monomere, von denen mindestens 20 Gewichtsprozent Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen  
25 sind. Als hydrophobe, wasserunlösliche Homopolymerisate bildende Monomere kommen z.B. Acrylsäure- und Methacrylsäureester höherer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Hydroxylverbindungen in Betracht, vorzugsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylsäuremethylester,  
30 Acrylsäureäthylester und Acrylnitril. Die Copolymerisate B enthalten vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und ausschließlich oder überwiegend Acrylsäure- und Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Außerdem kommen vorzugsweise Terpolymeri-

sate in Betracht, die noch Acrylnitril, Vinylacetat oder Acrylamid oder Methacrylamid einpolymerisiert enthalten.

- Die Copolymerisate A und B können durch Polymerisation der Monomeren in wäßriger Emulsion nach an sich bekannten Verfahren unter Verwendung der üblichen anionischen bzw. nichtionischen Emulgiermittel in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren hergestellt werden. Geeignete Emulgiermittel sind beispielsweise n-dodecylsulfonsaures Kalium bzw. Natrium, iso-octylbenzolsulfonsaures Natrium oder Kaliumsalze der Schwefelsäurehalbester von langkettigen Alkoholen mit gerader Kohlenstoffzahl oder der entsprechenden Äthoxylierten (z.B. mit 2 bis 25 Mol Äthylenoxid) Produkte, sowie mit 5 bis 25 Mol Äthylenoxid umgesetztes p-Iso-octylphenol und Natriumlaurylsulfat. Die Emulgatoren werden in der Regel in Mengen von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt.
- Als Polymerisationsinitiatoren können übliche radikalbildende Verbindungen, wie Peroxide, Persulfate oder Azoverbindungen verwendet werden. Beispielsweise eignen sich Kaliumpersulfat, Cumolhydroperoxid oder Wasserstoffperoxid. Es ist auch möglich, die Polymerisation mit Hilfe von Redox-Katalysatoren oder mit aktivierten Initiatorsystemen zu initiieren, z.B. mit einem System aus Kaliumpersulfat und Ascorbinsäure, oximethansulfonsaurem Natrium oder Triäthanolamin. Die Temperaturen bei der Polymerisation liegen in dem üblichen Bereich, z.B. zwischen 70 und 95°C, sie können niedriger liegen, sofern man Redox-Katalysatoren einsetzt. Ebenso ist es möglich, auch bei höheren Temperaturen und unter Druck zu polymerisieren. Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu regeln, kann man bei der Polymerisation die gebräuchlichen Kettenüberträger verwenden, z.B.

Dodecylmercaptan und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen.

Das Bindemittelgemisch gemäß der Erfindung enthält 95  
5 bis 70 Gewichtsteile des Emulsionscopolymerisates A und  
5 bis 30 Gewichtsteile des Copolymerisates B. Außer-  
halb dieses Bereiches werden Bindemittelmischungen erhal-  
ten, deren Eigenschaften nicht so vorteilhaft sind.

10 Die Papierstreichmassen enthalten auf 100 Gewichtsteile  
eines feinteiligen Pigments 3 bis 7 vorzugsweise 4,5 bis  
5,5 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Bindemittelmi-  
schung. Sie können außerdem übliche Zusatzstoffe ent-  
halten, z.B. 0,05 bis 3 Gewichtsprozent eines Dispergier-  
15 mittel auf Basis von niedrigmolekularen Polymerisaten der  
Acrylsäure (K-Wert des Polymerisates zwischen 10 und 25)  
optische Aufheller sowie übliche Hilfsstoffe, wie Steara-  
te, Nuancierfarbstoffe, Schaumverhüter usw.

20 Um die gewünschten technischen Effekte zu erreichen, ist  
es gleichgültig, ob man die wäßrigen Dispersionen der  
Copolymerisate A und B vor der Bereitung der Streichfarbe  
oder während der Herstellung der Streichfarbe mischt. Auch  
die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten bei  
25 der Streichfarbenbereitung ist ohne Bedeutung für die  
Eigenschaften der Streichmasse oder des damit gestrichenen  
Papiers. Zur Vereinfachung der Streichfarbenbereitung ist  
es jedoch von Vorteil, wenn man die wäßrigen Dispersionen  
der Copolymerisate A und B vor der Herstellung der Streich-  
30 farbe in dem in Betracht kommenden Mengenverhältnis mischt.  
Die Mischung der beiden Copolymerisate A und B zeichnet  
sich durch eine außergewöhnlich hohe Lagerstabilität aus,  
die diejenige der bekannten Bindemittelmischungen über-  
trifft. Der Feststoffgehalt der Dispersionen der Copoly-  
35 merisate A und B kann in einem weiten Bereich variiert



werden. Vorzugsweise verwendet man Dispersionen mit einem sehr hohen Feststoffgehalt, z.B. 45 bis 50 Gewichtsprozent. Auch die hochkonzentrierten wäßrigen Polymerisatdispersionen sind leicht handhabbar, sie können beispielsweise  
5 gepumpt werden. Beim Neutralisieren der Copolymerisate B bzw. der Mischung der Copolymerisate A und B durch Zusatz einer Base, wie Ammoniak, Natriumcarbonat, eines Amins oder von Natronlauge, nimmt die Viskosität zu. Je nach Feststoffgehalt der Dispersion kann man bei der  
10 Neutralisation der Copolymerisate eine kaum fließfähige Paste erhalten.

Die fertigen Papierstreichmassen können nach allen bekannten Verfahren auf Rohpapiere aufgebracht werden.  
15 Die Papierstreichmassen können auf Grund der hohen Scherstabilität auf schnellaufenden Walzen- oder Schaberstreichanlagen verarbeitet werden. Sie werden vor allem für die Herstellung solcher Papiere eingesetzt, die im Magazintiefdruck bedruckt werden. Auf diesen Papieren  
20 erhält man einen besseren Druckausfall als auf solchen Papieren, zu deren Herstellung bekannte Papierstreichmassen verwendet wurden. Die bessere Qualität des Druckausfalls beim Tiefdruck wird anhand von Fehlstellen (missing dots) bestimmt. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittelmischung zur Herstellung von Papierstreich-  
25 massen benötigt man, bezogen auf Pigment, weniger Bindemittel als dies bei den bekannten Bindemittelmischungen der Fall ist. Trotz des erniedrigten Bindemittelgehaltes in den Papierstreichmassen, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittelmischung erhalten werden, tritt bei  
30 den mit diesen Papierstreichmassen gestrichenen Papieren kein Staub des Pigmentstrichs ein.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile. Die K-Werte wurden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13, 58-64 und 71 bis 74 (1932) in 0,5 %igem Dimethylformamidlösungen bei 20°C; dabei  
5 bedeutet  $K = k \cdot 10^3$ .

Herstellung wäßriger Dispersionen von Copolymerisaten A.

#### Copolymerisat A 1

10

Man bereitet zunächst zwei verschiedene Zulaufe. Zulauf 1 besteht aus 460 Teilen Wasser, 32 Teilen einer 28 %igen Lösung des Natriumsalzes eines sulfatierten Umsetzungsproduktes aus einem  $C_{12}/C_{14}$ -Alkohol, der mit 3 Mol Äthylenoxid umgesetzt ist, 738 Teilen (82 %) Isobutylacrylat,  
15 126 Teilen (14 %) Methylmethacrylat, 18 Teilen (2 %) Acrylsäure und 18 Teilen (2 %) Methacrylamid. Zulauf 2 besteht aus 200 Teilen Wasser und 4,5 Teilen Kaliumperoxidisulfat.

20 In einem Rührgefäß, das mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und 2 Zulaufgefäßen ausgestattet ist und beheizt werden kann, werden 230 Teile Wasser, 56 Teile des Zulaufs 1 und 40 Teile des Zulaufs 2 vorgelegt und auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Nach 15 minütigem  
25 Anpolymerisieren läßt man den Zulauf 1 innerhalb von 2 Stunden, den Zulauf 2 innerhalb von 2 1/2 Stunden bei einer Temperatur von 85°C in das Rührgefäß fließen. Nachdem der Zulauf 2 vollständig in das Rührgefäß dosiert wurde, hält man die Temperatur des Reaktionsgemisches  
30 noch 2 Stunden lang bei 85°C, kühlt es auf 20°C, stellt den pH-Wert durch Zugabe von Ammoniak auf 5 ein und filtriert. Bei der Polymerisation entstand kein Koagulat. Man erhielt auf diese Weise eine 50 %ige wäßrige Dispersion.

35

### Copolymerisat A 2

Man verfährt im wesentlichen wie bei der Herstellung des Copolymerisates A 1, stellt jedoch ein Terpolymerisat  
5 der Zusammensetzung 96 % Isobutylacrylat, 2,5 % Acrylsäure und 1,5 % Acrylamid her.

### Copolymerisat A 3

10 Dieses Copolymerisat wird analog dem Copolymerisat A 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß es aus 85 % Isobutylacrylat, 12 % Acrylnitril, 1,5 % Acrylsäure und 1,5 % Methacrylamid aufgebaut ist.

15 Herstellung einer wäßrigen Dispersion von Copolymerisat B

Nach der im Beispiel 1 der DE-PS 12.58.721 beschriebenen  
Vorschrift wird ein Copolymerisat B 1 hergestellt, das  
aus 75 % Äthylacrylat, 5 % Acrylamid und 20 % Acrylsäure  
20 aufgebaut ist.

### Beispiel 1

In eine wäßrige Lösung von 0,3 Teilen Natriumpolyacrylat  
25 eines K-Wertes von 12 werden mit Hilfe eines Schnellrührers 100 Teile eines handelsüblichen Streichclays eingerührt. Als Bindemittel werden 9,6 Teile einer Mischung bestehend aus 80 Teilen einer 50 %igen wäßrigen Dispersion des Copolymerisates A 3 und 20 Teilen einer  
30 45 %igen wäßrigen Dispersion des Copolymerisates B 1 zugegeben und die Streichfarbe durch Zufügen von Natronlauge auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Bei einem Feststoffgehalt von 58 % hat die Streichmasse eine Viskosität von 1400 mPas (gemessen mit einem Brookfield-  
35 -Viskosimeter bei 100 Upm).

Die so hergestellte Papierstreichmasse wird mit Hilfe einer Schaberstreichanlage bei einer Geschwindigkeit von 800 m/min auf ein Papier aufgetragen, das aus 55 % Holzschliff, 45 % gebleichtem Sulfatzellstoff zusammengesetzt ist, einen Aschegehalt von 6 % und ein Flächengewicht von 38 g/m<sup>2</sup> hat. Das Papier wird beidseitig gestrichen. Der Strichauftrag beträgt 10 g/m<sup>2</sup> und Seite. Das im Superkalandrier bei einer Geschwindigkeit von 300 m/min und 2000 N/cm Liniendruck satinierte Papier weist guten Glanz und gute Glätte und eine hervorragende Bedruckbarkeit auf. Ein Druck, der mit Hilfe eines Haindl-Labortiefdruckgerätes aufgetragen wird, hat im Halbton auf einer Fläche von 30 cm<sup>2</sup> weniger als 10 missing dots (Fehlstellen im Druck). Die missing dots wurden bestimmt, indem man die Fehlstellen visuell auszählte.

### Beispiel 2

Die Herstellung der Papierstreichmasse erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben, jedoch verwendet man als Bindemittel, bezogen auf 100 Teile eines handelsüblichen Streichclays, 10,2 Teile eines Bindemittelgemisches aus 80 Teilen der 50 %igen wäßrigen Dispersion des Copolymerisats A 2 und 20 Teilen der 45 %igen wäßrigen Dispersion des Copolymerisats B 1. Die Streichfarbe hat einen Feststoffgehalt von 56 % und eine Viskosität von 1300 mPas (Brookfield Viskosimeter 100 Upm). Das wie in Beispiel 1 gestrichene und satinierte Papier hat beim Tiefdruck im Halbton weniger als 10 missing dots auf einer Fläche von 30 cm<sup>2</sup>.

### Beispiel 3

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Vorschrift wird eine Papierstreichmasse hergestellt, jedoch verwendet man, bezogen auf 100 Teile eines handelsüblichen Streichclays,

10,2 Teile einer Bindemittelmischung aus 75 Teilen der  
50 %igen wäßrigen Dispersion des Copolymerisates A 1 und  
25 Teilen der 45 %igen wäßrigen Dispersion des Copoly-  
merisats B 1. Die Viskosität der Streichfarbe beträgt bei  
5 einem Feststoffgehalt von 56 % 1300 mPas (Brookfield Viskosimeter 100 Upm). Bei der Prüfung des Druckausfalls gemäß Beispiel 1 werden im Halbton weniger als 10 missing dots ermittelt.

#### 10 Vergleichsbeispiel

Die Herstellung einer Papierstreichmasse erfolgt wie im  
Beispiel 1 angegeben, jedoch verwendet man als Bindemittel,  
bezogen auf 100 Teile Streichclay, 10,2 Teile eines Ge-  
15 misches aus 80 Teilen einer 50 %igen wäßrigen Dispersion  
eines Copolymerisates aus 55 % Isobutylacrylat, 42 %  
Styrol, 1,5 % Acrylsäure und 1,5 % Methacrylamid und  
20 Teilen der 45 %igen Dispersion des Copolymerisats B 1.  
Die Streichfarbe hat bei einem Feststoffgehalt von 56 %  
20 eine Viskosität von 1200 mPas (Brookfield Viskosimeter  
100 Upm). Das mit dieser Papierstreichmasse gemäß der im  
Beispiel 1 angegebenen Vorschrift gestrichene und satinierte  
Papier hat beim Tiefdruck im Halbton mehr als 20 missing  
dots auf einer Fläche von 30 cm<sup>2</sup>.

25

30

35

Patentanspruch

Bindemittelgemisch für Papierstreichmassen auf der Basis von wäßrigen Dispersionen aus 95 bis 70 Gewichtsteilen eines Emulsionspolymerisates A, das Acrylsäureester und äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren einpolymerisiert enthält, und 5 bis 30 Gewichtsteilen eines Copolymerisates B aus 15 bis 55 Gewichtsprozent Acryl- und bzw. oder Methacrylsäure, gegebenenfalls bis zu 10 Gewichtsprozent Acryl- und bzw. oder Methacrylamid und 85 bis 45 Gewichtsprozent anderen, wasserunlösliche Homopolymerisate bildenden Monomeren, wovon mindestens 20 Gewichtsprozent, bezogen auf diese hydrophoben Monomeren, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Alkoholen, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat A 80 bis 96 Gewichtsprozent Ester der Acrylsäure mit einwertigen  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkoholen, 0 bis 19,5 Gewichtsprozent Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylsäuremethylester, und 0,5 bis 10 Gewichtsprozent andere wasserlösliche Homopolymerisate bildende Monomere einpolymerisiert enthält.

25

30

35

32

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>FR - A - 2 378 896 (BASF)</u> * Patentansprüche 1,2; Seite 2, Zeile 9 bis Seite 3, Zeile 11; Seite 4, Zeile 13 bis Seite 5, Zeile 2 * --	Patentanspruch	D 21 H 1/28 C 08 L 33/06
	<u>DE - B - 1 264 945 (BASF)</u> * Ganzes Dokument * ----	Patentanspruch	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 08 L 33/06 C 09 D 3/00 D 21 H 1/28
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	19.08.1980	NESTBY	

MBL-3975



European Patent Office  
European Patent

(11) Publication Number: 0019 170 B1  
(21) Application Number: 80102414.2  
(22) Date Filed: 5-5-1980  
(30) Convention Priority: 5-17-1979 DE 2919937  
(43) Publication Date of Application: 11-26-1980  
(73) Patentee: BASF AG  
(72) Inventors: K. Wendel, et al.  
(56) Citations: DE-B-1 264 945  
FR-A-2 378 896

The document contains technical data that were filed after the application was received and are that not contained in this patent.

*silent on  
particle size*



### Binder mixture for paper coating compositions

The use of aqueous dispersions of acrylic ester copolymers as synthetic binders per se or together with natural binders, such as starch, casein or soybean protein, has been known for some time. However, they frequently have inadequate shear stability and unsatisfactory compatibility with certain pigments, such as satin white, on high-speed coating machines. It is known from US-A-3 081 198 to use mixtures of acrylic and vinyl ester copolymers with acrylic acid/acrylic ester copolymers as synthetic binders for paper coating compositions. The pigment coatings prepared from them show inadequate printability in intaglio printing expressed by a nonuniform transfer of the gravure printing, particularly in the "half tints," and thus the appearance of so-called "missing dots" in the print.

Binder mixtures for neutral or alkaline paper coating compositions based on aqueous dispersion are known from DE-C-1 258 721. These are emulsion copolymers A which contain 40 to 70 parts by wt. of styrene, 30 to 60 parts by wt. of an ester of acrylic or methacrylic acid with 2-12 C alcohols in the chain and may consist of up to 10 parts of other ethylenically unsaturated copolymerizable compounds and which consist of an emulsion copolymer B of 15 to 55 wt% acrylic and/or methacrylic acid, optionally up to 10 wt% of acrylamide- and/or methacrylamide and 85 to 45 wt% of other, water-insoluble homopolymer-forming monomers at least 20 wt% of which (based on these hydrophobic monomers) contain esters of acrylic or methacrylic acid with 1-4 C alcohols. The binder mixture contains 5 to 40 parts by wt. of at least one copolymer B and 95 to 60 parts by wt. of at least one copolymer A. While the paper coating compositions prepared by use of these binder mixtures meet the process technological requirements, they no longer satisfy the increased demands of printability of the papers coated therewith in magazine gravure printing.

The objective of this invention is to provide a binder which- compared with prior art binders- can be used in smaller amounts for preparing paper coating compositions to give coated papers that produce better results particularly in magazine gravure printing.

The objective is attained with a binder mixture for paper coating compositions based on aqueous dispersions of 95-70 parts by wt of an emulsion copolymer A containing polymerized acrylate and ethylenically unsaturated carboxylic acids and 5 to 30 parts of a copolymer B consisting of 15 to 55 wt% of acrylic and/or methacrylic acid, optionally up to 10% of acrylamide and/or methacrylamide and 85 to 45 wt% of other, water-insoluble homopolymer-forming monomers at least 20 wt% of which (based on

these hydrophobic monomers) contain esters of acrylic or methacrylic acid with 1-4 C alcohols if the copolymer A contains polymerized

- (a) 80 to 96 wt% of acrylic acid esters with monohydric C<sub>2</sub> to C<sub>8</sub> alcohols,
- (b) up to 19.5 wt% of styrene, acrylonitrile and/or methyl methacrylate, and
- (c) 0.5 to 10% by weight of other monomers forming water-soluble homopolymers.

Copolymer A of the binder mixture contains, as the essential component, acrylic acid esters with monohydric alcohols containing 2 to 8 carbon atoms. These are, for example, ethyl acrylates, n-propyl acrylates, isopropyl acrylates, acrylic-n, iso and/or tert-butyl esters and 2-ethylhexyl acrylates. The use of acrylic esters derived from isobutanol and n-butanol is preferred used for synthesizing copolymers A. In copolymer A, as much as 50 wt% of the esters of acrylic acid and monohydric C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alcohol may be substituted by methyl acrylates and/or methacrylic acid esters and monohydric C<sub>2</sub> to -C<sub>8</sub> alcohols. The acrylic acid esters participate in the synthesis of the emulsion copolymers A in an amount of 80 to 96, preferably 80 to 90 wt%.

Copolymers A contain as an additional component a monomer of the group styrene, methyl methacrylates or acrylonitrile. These monomers are used in the copolymer A synthesis in amounts of 0 to 19.5 wt%, preferably 3 to 15 wt%.

An important component of copolymers A is monomers forming water-soluble homopolymers. Examples are ethylenically unsaturated C<sub>3</sub> to C<sub>5</sub> carboxylic acids such as acrylic, methacrylic, maleic or crotonic acid, the corresponding acid amides of ethylenically unsaturated carboxylic acids, e.g. acrylamide and methacrylamide, half-esters and half-amides of maleic acid, as well as strongly acidic monomeric compounds such as vinylsulfonic acid, styrene-p-sulfonic acid, acrylamidopropanesulfonic acid and sodium vinyl sulfonate. This group of monomers is used in an amount of 0.5 to 10 wt% for the synthesis of the copolymers. Copolymer A preferably contains 1.0 to 5% of the monomers forming water-soluble homopolymers of which acrylic acid, acrylamide and methacrylamide or mixtures thereof are preferred.

The glass transition temperature of copolymer A may range between -20 and +10°C. (See P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell University Press, Ithaca, NY., page 56 (1953) for a definition of glass transition temperature).

Emulsion copolymers B are known from DE-C-1 258 728. These 0 to 10 wt%, specifically 2 to 6 wt%, of acrylamide or methacrylamide, and 85 to 45% of hydrophobic, water-insoluble homopolymer-forming monomers at least 20 wt% of which are esters of acrylic or methacrylic acid with aliphatic C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alcohols. Examples of hydrophobic water-insoluble homopolymer-forming monomers are acrylic and methacrylic acid esters of higher aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydroxyl compounds, preferably vinylacetate, vinylpropionate, methyl acrylate, ethyl acrylate and acrylonitrile. The copolymers B contain preferably acrylic and/or methacrylic acid and exclusively or predominantly acrylic and methacrylic acid esters of monohydric 1-4 C alcohols. Also preferred are ter polymers containing (polymerized) acrylonitrile, vinylacetate or acrylamide or methacrylamide.

Copolymers A and B can be prepared by polymerization of the monomers in aqueous emulsion by using known processes and customary anionic or nonionic emulsifiers in the presence of polymerization initiators. Examples of suitable emulsifiers are potassium or sodium n-dodecylsulfonic acid, isooctylbenzenesulfonic acid sodium or potassium salts of sulfuric acid half-esters of long-chain alcohols with a straight carbon number or the corresponding ethoxylated products (e.g. with 2 to 25 mols of ethylene oxide), as well as p-isooctylphenol and sodium lauryl sulfate reacted with 5 to 25 mols of ethylene oxide. The emulsifiers as a rule are used in amounts of 0.5 to 5 wt%, based on the monomers to be polymerized.

The polymerization initiators may be customary free radical-forming compounds, such as peroxides, persulfates or azo compounds. Examples are potassium persulfate, cumene hydroperoxide or hydrogen peroxide. It is also possible to initiate polymerization by means of redox catalysts or with activated initiator systems, e.g. with a system of potassium persulfate and ascorbic acid, oxymethanesulfonic acid sodium or triethanolamine. The polymerization temperatures are in the customary range, e.g., between 70 and 95°C, but may be lower if redox catalysts are used. It is also possible to polymerize at elevated temperatures and under pressure. To regulate the molecular weights of the polymers, the conventional chain transfer agents may be used during polymerization, e.g., dodecylmercaptan and halogenated hydrocarbons such as chloroform, tetrachlorohydrocarbon and tetrachloroethylene.

✓ The binder mixture according to this invention contains 95 to 70 parts by wt. of the emulsion copolymer A and 5 to 30 parts of the copolymer B. The resulting binder mixtures obtained outside this range do not have such advantageous properties.

The paper coating compositions contain 3 to 7, preferably 4.5 to 5.5 parts by wt of the inventive binder mixture per 100 parts of a

finely dispersed pigment. They may also contain customary additives, e.g., 0.05 to 3 wt% of a dispersant based on low molecular weight polymers of acrylic acid (K value of polymer between 10 and 25), optical brighteners, as well as conventional auxiliaries such as stearates, shading dyes, foam inhibitors, etc.

The desired technical effects are attained regardless of whether the aqueous dispersions of copolymers A and B are mixed prior to or after preparing the coating composition. The sequence of the addition of the individual components during coating preparation is also without significance for the properties of the coating composition or the paper coated with it. However, to simplify the coating preparation it is of advantage to mix the aqueous dispersions of copolymers A and B prior to the preparation of the coating composition in the quantitative ratio considered. The mixture of both copolymers A and B has an extraordinarily high storage stability that is superior to those of the prior art binder mixtures. The solids content of the copolymer A and B dispersions may be varied within a wide range. Dispersions with a very high solids content, e.g. 45 to 50 wt%, are preferred. The high concentration aqueous polymer dispersions also are easy to handle and, for example, can be pumped. On neutralizing the copolymers B or the mixture of copolymers A and B by addition of a base such as ammonia, sodium carbonate, an amine or NaOH solution, the viscosity increases. Depending on the solids content of the dispersion, barely flowable pastes may be obtained when the copolymers are neutralized.

The finished paper coating compositions may be applied to crude paper by any known method. Due to their sheer stability, the paper coating compositions can be processed on high speed roller or scraper coating units. They are used predominantly for making paper that can be printed in a magazine gravure or press. Such paper shows a better print result than paper which was prepared by prior art coating compositions. The improved quality in the case of gravure printing is evaluated by the "missing dots." With the inventive binder mixture used for the preparation of the paper coating compositions (based on pigment) less binder than with the prior art binder mixtures is required. In spite of the lower binder content in the paper coating compositions obtained by use of the inventive binder mixture, no "dusting" of the pigment coat occurs on the paper coated with these compositions.

The parts used in the following examples are those by weight. The K values were determined according to H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13, 58-64 and 64-71 (1932) in 0.5% dimethylformamide solutions at 20 C;  $K = k \cdot 10^3$ .

## Preparation of Aqueous Dispersions of Copolymers A

### Copolymer A1

Two different feeds are prepared. **Feed 1** consists of 460 parts of water, 32 parts of a 28% solution of the sodium salt of a sulfated reaction product of a C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> alcohol reacted with 3 mols of ethylene oxide; 738 parts (82%) of isobutylacrylate, 126 parts (14%) of methyl methacrylate, 18 parts (2%) of acrylic acid and 18 parts (2%) of methylacrylamide. **Feed 2** consists of 200 parts water and 4.5 parts potassium peroxydisulfate.

A stirred vessel equipped with a stirrer, reflux condenser, thermometer and 2 feed vessels and capable of being heated is filled with 230 part of water, 56 parts of **Feed 1** and 40 part of **Feed 2** and heated to a temperature of 85 C. After a 15 minute polymerization time **Feed 1** is allowed to flow into the stirred vessel within 2 hours and **Feed 2** within 2 1/2 hours at a temperature of 85 C. After the complete addition of **Feed 2** to the vessel, the temperature of the reaction mixture is held at 2 more hours at 85 C, then cooled to 20 C, the pH is adjusted to 5 by addition of ammonia and the mixture is filtered. No coagulate is formed during polymerization. In this way a 50% aqueous dispersion is obtained.

### Copolymer A2

This copolymer is prepared in a manner similar to that used for Copolymer **A1** except that it consists of 85% isobutyl acrylate, 12% of acrylonitrile, 1.5% of acrylic acid, and 1.5% of methacrylamide.

### Preparation of an aqueous dispersion of Copolymer B

Using the prescription of Example 1 of DE-C-1 258 721, a copolymer B1 consisting of 75% ethyl acrylate, 5% acrylamide and 20% acrylic acid is prepared.

### Example 1

100 Parts of a commercial coating clay are stirred into a aqueous solution of 0.3 part of sodium polyacrylate with a K value of 12, using a high speed stirrer. The binder is 9.6 parts of a mixture consisting of 80 parts of a 50% aqueous dispersion of copolymer A2 and 20 parts of a 45% of an aqueous dispersion of copolymer B1; and the coating composition is adjusted to a pH of 8.5 by addition of NaOH solution. At a solids content of 58%, the coating composition

has a viscosity of 1400 mPas (measured with a Brookfield viscometer at 100 rpm).

The paper coating composition thus prepared is applied to a paper consisting of 55% mechanical wood pulp, 45% bleached sulfate cellulose, an ash content of 6% and having a surface area weight of 38 g/m<sup>2</sup>; a "scraper" coating device is used at a rate of 800 m/min. The paper is coated on both sides. The coat application is 10 g/m<sup>2</sup> and side. The paper satinized in a super colander at a rate of 300 m/min and 2000 N/cm line pressure exhibits good gloss, good smoothness, and superior printability. A print applied by means of a Haindl laboratory gravure printer has less than 10 missing dots in the "half tint" on a surface of 30 cm<sup>2</sup>. The missing dots were determined by visually counting the error sites.

#### Example 2

Using the specification of Example 1, a paper coating composition is prepared except that (based on 100 parts of a commercial coating clay) 10.2 parts of a binder mixture of 75 parts of a 50% aqueous dispersion of copolymer A1 and 25 parts of a 45% aqueous dispersion of copolymer B1 are used. The viscosity of the coating is 1300 mPas at a 56% solids content (Brookfield viscometer 100 rpm). Examination of the printing result according to Example 1 showed less than 10 missing dots in the "semi-tint".

#### Comparative Example

A paper coating composition is prepared as described in Example 1 except that the following is used as binder based on 100 parts of coating clay: 10.2 parts of a mixture of 80 parts of a 50% aqueous dispersion of a copolymer of 55% isobutyl acrylate, 42% styrene, 1.5% acrylic acid and 1.5% methacrylamide, and 20 parts of the 45% dispersion of copolymer B1. At a solids content of 56%, the coating has a viscosity of 1200 mPas (Brookfield viscometer 100 rpm). The paper coated and satinized with this composition according to Example 1 has less than 20 missing dots in the gravure print on a surface area of 30 cm<sup>2</sup>.

#### Patent Claims

1. Binder mixture for paper-coating compositions based on aqueous dispersions of 95 to 70 parts by weight of an emulsion polymer A, containing acrylate and ethylenically unsaturated carboxylic acids as copolymerized units, and 5 to 30 parts by weight of a copolymer B of 15 to 55% by weight of acrylic acid and/or methacrylic acid, containing optionally up to 10% by weight of acrylamide and/or

methacrylamide and from 85 to 45% by weight of other monomers which form water-insoluble homopolymers, at least 20% by weight of these hydrophobic monomers being esters of acrylic acid or methacrylic acid with alcohols with 1 to 4 carbon atoms, wherein copolymer A contains, as copolymerized units,

- (a) from 80 to 96% by weight of esters of acrylic acid and monohydric C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alcohols,
- (b) up to 19.5% by weight of styrene, acrylonitrile and/or methyl methacrylate, and
- (c) from 0.5 to 10% by weight of other monomers which form water-soluble homopolymers.

2. Binder mixture according to Claim 1. wherein copolymer A contains, as copolymerized units,

- (a) 80 to 90% by weight of esters of acrylic acid with monohydric C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alcohols,
- (b) 3 to 15% by weight of styrene, acrylonitrile and/or methyl methacrylate, and
- (c) 1 to 5% by weight of acrylic acid, acrylamide and/or methacrylamide.

SH Library Translation No.: MBL-3975  
Translated by: Margot B. Licitis  
Date Translated: November 16, 1999

cc: R. Bakule  
B. Bobsein  
G. Buckley  
SH Library